

**OXIDE SINTERED COMPACT****Publication number:** JP8246141**Publication date:** 1996-09-24**Inventor:** TAKANASHI SHÖJI**Applicant:** SUMITOMO METAL MINING CO**Classification:**

**- international:** C01G19/00; C04B35/457; C04B35/495; C23C14/08;  
C23C14/34; H01B13/00; C01G19/00; C04B35/01;  
C04B35/495; C23C14/08; C23C14/34; H01B13/00;  
(IPC1-7): H01B13/00; C23C14/34; C01G19/00;  
C04B35/457; C04B35/495; C23C14/08

**- european:****Application number:** JP19950043703 19950303**Priority number(s):** JP19950043703 19950303**Report a data error here****Abstract of JP8246141**

**PURPOSE:** To provide an ITO target ensuring very low frequency of abnormal electric discharge during sputtering and not causing nodules even after use for a long time. **CONSTITUTION:** This oxide sintered compact consists essentially of indium, tin and oxygen and has a structure consisting of an In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, a metal tin phase and an intermediate compd. phase [(In<sub>0.6</sub>Sn<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] When this sintered compact is subjected to X-ray diffraction, the integral intensity of the diffraction peak of the intermediate compd. phase appearing at, 2θ=30.2 deg. is ≤10% of that of the diffraction peak of the (222) face of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase and the integral intensity of the diffraction peak of the (101) face of the metal tin phase is ≤4% of that of the diffraction peak of the (222) face of the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase. Elemental tin may be allowed to enter into solid soln. in the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase by ≥2wt. %.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**JP8246141**

**Title:**  
**OXIDE SINTERED COMPACT**

**Abstract:**

**PURPOSE:** To provide an ITO target ensuring very low frequency of abnormal electric discharge during sputtering and not causing nodules even after use for a long time.

**CONSTITUTION:** This oxide sintered compact consists essentially of indium, tin and oxygen and has a structure consisting of an  $\text{In}_2\text{O}_3$  phase, a metal tin phase and an intermediate compd. phase  $[(\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_2\text{O}_3]$  When this sintered compact is subjected to X-ray diffraction, the integral intensity of the diffraction peak of the intermediate compd. phase appearing at,  $2\theta = 30.2^\circ$  is  $\leq 10\%$  of that of the diffraction peak of the (222) face of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  phase and the integral intensity of the diffraction peak of the (101) face of the metal tin phase is  $\leq 4\%$  of that of the diffraction peak of the (222) face of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  phase. Elemental tin may be allowed to enter into solid soln. in the  $\text{In}_2\text{O}_3$  phase by  $\geq 2\text{wt.}\%$ .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-246141

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34			C 2 3 C 14/34	A
C 0 1 G 19/00			C 0 1 G 19/00	A
C 0 4 B 35/495			C 2 3 C 14/08	D
35/457			H 0 1 B 13/00	5 0 3 B
C 2 3 C 14/08			C 0 4 B 35/00	J
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-43703

(22) 出願日 平成7年(1995)3月3日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 高梨 昌二

千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住友

金属鉱山株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 酸化物焼結体

(57) 【要約】

【構成】 インジウム、錫および酸素を主成分とし、組織が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相、金属錫相、中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ ) $_2\text{O}_3$  で構成される酸化物焼結体。また、上記構成で、X線回折において、 $2\theta = 30.2^\circ$  に現れる中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ ) $_2\text{O}_3$  の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の (2 2 2) 面の回折ピークの積分強度の 10 % 以下であり、且つ金属錫相の (1 0 1) 面の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の (2 2 2) 面の回折ピークの積分強度の 4 % 以下である酸化物焼結体。更に、これらの構成で、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相に 2 重量% 以上の錫元素が固溶されている酸化物焼結体。

【効果】 スパッタリング中の異常放電回数がきわめて少なく、また長時間使用後においてもノジュールが発生しない ITO ターゲットを提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム、錫および酸素を主成分とし、組織が、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 相・金属錫相、中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ ) $_2\text{O}_3$  で構成される酸化物焼結体。

【請求項2】 X線回折において、 $2\theta = 30.2^\circ$  に現れる中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ ) $_2\text{O}_3$  の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の (222) 面の回折ピークの積分強度の10%以下であり、且つ金属錫相の (101) 面の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の (222) 面の回折ピークの積分強度の4%以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化物焼結体。

【請求項3】  $\text{In}_2\text{O}_3$  相に2重量%以上の錫元素が固溶されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の酸化物焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、スパッタリング法によって透明導電膜を形成する際のスパッタリング用ターゲットとして極めて優れた性能を有する、酸化インジウム・酸化錫 (以下、「ITO」という) 焼結体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ITO焼結体をスパッタリングして得られる透明導電膜は、その比抵抗値の低さから有望な膜として注目されている。例えば300℃程度の高温に加熱された基板上に、適当な条件でITOを物理蒸着することにより、透明性が良く且つ比抵抗値が $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の良質なITO膜が得られる。

【0003】 このような高温に加熱された基板上に比抵抗値の低いITO膜を成膜するためのITO焼結体として、特開昭62-21751号公報には、 $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と $\text{SnO}_2$  粉末を適当な量だけ配合し、混合・粉碎を行い、これを成形し仮焼した後再度粉碎を行って粉末とし、得られた仮焼済み粉末を更に成形・焼結して製造されたITO焼結体が開示されている。また、特開平2-115326号公報には、 $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と金属錫粉末を適当な量だけ配合し、仮焼した後再度粉碎を行って粉末とし、得られた仮焼済み粉末に更にホットプレスを行うITO焼結体の製造方法が開示されている。

【0004】 しかし、このようにして得られたITO焼結体を用いてスパッタリングを行うと、異常放電の発生によりプラズマ状態が不安定になり、安定した成膜が行われず、スパッタされた膜の構造が悪化し、膜の特性値が劣化するという不都合が生じる。また、異常放電が頻繁に発生する状況下において長時間ITOターゲットを使用していると、ターゲット表面にノジュールが生じ、これにより成膜速度が低下し、生産性が低下するという問題も生じている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明は、上述したITOターゲットのスパッタリングにかかわる問題

点を解決し、異常放電の発生およびノジュールの生成を有効に抑制することが可能な酸化物焼結体を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の酸化物焼結体は、インジウム、錫および酸素を主成分とし、組織が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相、金属錫相、中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ ) $_2\text{O}_3$  で構成されることを特徴とする。また、上記構成で、X線回折において、 $2\theta = 30.2^\circ$  に現れる中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ ) $_2\text{O}_3$  の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の (222) 面の回折ピークの積分強度の10%以下であり、且つ金属錫相の (101) 面の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の (222) 面の回折ピークの積分強度の4%以下であることを特徴とする。更に、これらの構成で、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相に2重量%以上の錫元素が固溶されていることを特徴とする。

## 【0007】

【作用】 異常放電の発生およびノジュールの生成原因を調べるために従来法で得た焼結体を分析すると、特開昭62-21751号公報にある方法によって作製されるITO焼結体においては、例えば10重量%の $\text{SnO}_2$  粉末を配合した場合、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相中に固溶される錫原子は3重量%前後であり、残りの錫は凝集して錫濃度の高い中間化合物相として形成される。またこの焼結体は低密度であるため、大きな空孔部が点在している。一方、高密度を得るためにホットプレスを用いれば大きな空孔部は消失するが、600~800℃程度の低温処理であるため、錫原子はほとんど固溶されずに錫は全て $\text{SnO}_2$  相として形成される。

【0008】 特開平2-115326号公報にある方法で焼結体を作製すれば、 $\text{SnO}_2$  相がなく、且つ緻密な焼結体は得られるが、 $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と添加される金属錫粉末との濡れ性が悪いために焼結体は $\text{In}_2\text{O}_3$  相と金属錫相とに分離し、その界面には大きな空孔部が存在しやすい。またホットプレスによって焼結体の表面に金属錫が滲み出し、その焼結体を用いて成膜すれば粗悪な膜質しか得ることができず、さらに異常放電が発生して放電状態が安定化しない。

【0009】 以上のことから異常放電およびノジュールは以下の2点が原因となって発生していることがわかった。

【0010】 1. 焼結体中に存在する表面抵抗値の低い $\text{SnO}_2$  相、もしくは錫濃度の高い中間化合物相  
2. 焼結体表面にある大きな空孔部

すなわち、本発明は上記2点を解消することによって異常放電の発生およびノジュールの生成を有効に抑制することを可能としたものである。

【0011】 本発明の酸化物焼結体は $\text{In}_2\text{O}_3$  相、金属錫相、中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ ) $_2\text{O}_3$  で構成されることを特徴としている。例えば、ITO合金粉末、

3

$\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  複合粉末、または  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  複合粉末との混合粉末からなる粉末中に金属錫粉末を添加し、得られた該原料粉末を用いて成形した後、熱間静水圧プレス法 (HIP) にて焼結を行うことで製造できる。

【0012】錫原子が固溶された  $\text{In}_2\text{O}_3$  相、中間化合物相からなる粉末を原料粉末に配合することで、対金属錫粉末との濡れ性は改善され、また加圧下における焼結体表面への金属錫のしみ出しを防止することができる。ここで用いられるITO合金粉末、 $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  複合粉末の錫組成は、2~7重量%が好ましく、この範囲であれば錫原子は全て  $\text{In}_2\text{O}_3$  相中に固溶され、中間化合物相はほとんど存在しない。そして任意の焼結体の錫組成を得るために、その組成調整として金属錫粉末を3~7重量%添加し、錫組成を制御することができる。さらに  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  複合粉末との混合粉末とする場合の  $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  複合粉末の錫組成は、50重量%以下が好ましく、この範囲であれば一部の錫原子は  $\text{In}_2\text{O}_3$  相中に固溶され、残部の錫原子は微細な中間化合物相として存在することになる。

【0013】そして任意の焼結体の錫組成を得るために、その組成調整として  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末、金属錫粉末を添加し、錫組成を制御することができる。しかしこの錫組成が50重量%を越えた場合には、混合する  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末の量は増加し、その一方で金属錫粉末の添加量は減少するために本発明の効果は得られない。ここで  $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  複合粉末の作製方法は、 $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と  $\text{SnO}_2$  粉末を混合し、1350℃~1500℃で5時間以下で熱処理することによって得ることができる。しかし、熱処理温度を1500℃以上、熱処理時間を5時間以上に行うと、存在する中間化合物相が凝集し、錫濃度の高い中間化合物相が形成されてしまう。これによって中間化合物相のX線回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の10%以上となり、異常放電、ノジュールが多発する。また熱処理温度が1350℃以下であると錫原子は  $\text{In}_2\text{O}_3$  相中に固溶されずに  $\text{SnO}_2$  相として形成され、やはり異常放電、ノジュールが多発する結果となる。

【0014】焼結体の作製方法はHIP処理にて行う。前述した粉末をカプセル内に充填して真空封止した後、HIP処理を行うことによって金属錫粉末の酸化防止、焼結体表面への金属錫のしみ出しを抑制することができる。

【0015】このようにして得られた焼結体はX線回折において、 $2\theta = 30.2^\circ$  に現れる中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_2\text{O}_3$  の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の(222)面の回折ピークの積分強度の10%以下であり、且つ金属錫相の(101)面の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の(222)面の回折ピークの積分強度の4%以下であって、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相中に固溶さ

4

れる錫原子は2重量%以上である。また焼結密度は相対密度90%以上が達成される。

【0016】(ITO焼結体) 本発明のITO焼結体は実質的にインジウム、錫および酸素からなるものであり、 $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  系のものである。この組成自体は公知のITO焼結体と同様であり、一般に錫の平均組成は3~12重量%であり、インジウムの平均組成は70~78重量%にある。

【0017】本発明のITO焼結体においては  $\text{In}_2\text{O}_3$  相、金属錫相、中間化合物相から構成されていることが必要である。すなわち、X線回折において  $2\theta = 30.2^\circ$  に現れる中間化合物相 ( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})_2\text{O}_3$  の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の(222)面の回折ピークの積分強度の10%以下であり、且つ金属錫相の(101)面の回折ピークの積分強度が、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相の(222)面の回折ピークの積分強度の4%以下であって、 $\text{In}_2\text{O}_3$  相中に固溶される錫原子は2重量%以上である。また焼結密度は相対密度で90%以上が好ましく、更に高密度であればより好ましい効果が得られる。

【0018】(ITO焼結体の製造) 本発明のITO焼結体の製造には、共沈法によって得た平均粒径が1μm以下のITO合金粉末、平均粒径が1μm以下の  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末中に、平均粒径が5μm以下の  $\text{SnO}_2$  粉末を添加して混合後、熱処理を施した  $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  複合粉末、または平均粒径が1μm以下の  $\text{In}_2\text{O}_3$  粉末と熱処理を施した  $\text{In}_2\text{O}_3$  -  $\text{SnO}_2$  複合粉末との混合粉末からなる粉末中に、金属錫粉末を添加して原料粉末として用いることができる。粉末の混合には例えば湿式ボールミルを用いる。好ましくはボールはジルコニアボールを用い、混合時間は12時間以上とすればよい。

【0019】焼結体の作製方法はHIP処理によって行う。まず原料粉末をカプセル内に充填して真空封止した後、800℃以上、100MPa以上でHIP処理を行う。

【0020】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明の優れた効果を説明する。

実施例1 . . . 錫組成が5重量%からなる平均粒径0.2μmのITO合金粉末に、平均粒径5.0μmの金属錫粉末を焼結体の錫組成が7.8重量%となるように配合して原料粉末とした。この原料粉末を湿式ボールミルで18時間混合し乾燥を行った。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1000℃、100MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさはφ127mm×厚さ6mmの円盤状の焼結体である。

【0021】この焼結体の一部を切断し切断面を研磨した後、X線回折測定を  $2\theta = 25^\circ \sim 37^\circ$  の角度範囲で行い、10回積算した。そして結果から  $2\theta = 30.2^\circ$

2°に現れる中間化合物相( $\text{In}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_3$ )の回折ピークの積分強度と $\text{In}_2\text{O}_3$ 相の(222)面の回折ピークの積分強度との強度比、及び、金属錫相の(101)面の回折ピークの積分強度と $\text{In}_2\text{O}_3$ 相の(222)面の回折ピークの積分強度との強度比とを求め、また、焼結体の相対密度、ビーム径1 $\mu\text{m}$ の電子線マイクロアナライザー(EPM)線分析により錫原子の固溶量を測定した。さらに焼結体を $\phi 100\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状に加工してスパッタリング用ターゲット材として使用し、DCマグネトロンスパッタ法によってスパッタリングを行った。使用開始から20時間経過後の10分間当たりの異常放電回数の測定と、40時間経過後のターゲット表面のノジュールの生成状況の観察を行った。得られた結果を表1に示す。

【0022】実施例2・・・錫組成が5重量%で、1500℃で1時間熱処理を施した平均粒径12 $\mu\text{m}$ の $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ 複合粉末に、平均粒径5.0 $\mu\text{m}$ の金属錫粉末を焼結体の錫組成が7.8重量%となるように配合して原料粉末とした。そしてこの原料粉末を、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥した。そして銅製の

カプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1100℃、140MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさは $\phi 127\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0023】実施例3・・・錫組成が20重量%からなり、1350℃で3時間熱処理を施した平均粒径5 $\mu\text{m}$ の $\text{In}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$ 複合粉末に、平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ の $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末を1:4の割合で配合し、さらに平均粒径5.0 $\mu\text{m}$ の金属錫粉末を焼結体の錫組成が7.8重量%となるように配合して原料粉末とした。そして該原料粉末を湿式ボールミルで18時間混合し乾燥した。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1100℃、140MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさは $\phi 127\text{mm} \times$ 厚さ6\*

\*mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0024】比較例1・・・平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ の $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末中に平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ の $\text{SnO}_2$ 粉末を錫組成が7.8重量%となるように配合し、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥を行った。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1000℃、100MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさは $\phi 127\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0025】比較例2・・・平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ の $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末中に平均粒径5.0 $\mu\text{m}$ の金属錫粉末を錫組成が7.8重量%となるように配合し、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥した。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1000℃、100MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさは $\phi 127\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0026】比較例3・・・平均粒径0.2 $\mu\text{m}$ の $\text{In}_2\text{O}_3$ 粉末中に平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ の $\text{SnO}_2$ 粉末を錫組成が7.8重量%となるように配合し、バインダーとして1重量%のPVAを添加後、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥・造粒を行った。そして造粒粉末をビニル製の型に充填し、3ton/cm<sup>2</sup>にて静水圧プレスにて成形した。成形体を炉内の容器に配置した後、炉内を5リットル/minにて酸素ガスを流しながら焼結を行った。焼結は1500℃まで1℃/minで昇温して10時間保持した。得られた焼結体の大きさは $\phi 127\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度に対する積分強度比(%)		錫原子の固溶量 (重量%)	焼結体の相対密度 (%)	異常放電の回数 (回/10)	ノジュールの発生割合 (%)
	中間化合物相	金属錫相の(101)面				
実施例1	0.3	2.2	5	96	12	9
実施例2	1.2	3.1	9	92	21	17
実施例3	5.1	1.1	2	94	16	15
比較例1	0.0	---	<1	90	56	58
比較例2	2.2	3.4	2	92	43	65
比較例3	4.7	---	3	87	89	88

【0028】表1より、本発明の酸化物焼結体を用いた場合は、従来のものを用いた場合に比べて、成膜時の異

(5)

特開平 8-246141

7

8

常放電の回数が減少し、また、ターゲット表面のノジュールの発生も減少していることがわかる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、スパッタリング中の異

常放電回数がきわめて少なく、また長時間使用後においてもノジュールが発生しないITOターゲットを提供することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// H 0 1 B 13/00

5 0 3

C 0 4 B 35/00

R